

MANUFACTURE OF ELECTRODE BASE BODY FOR LEAD STORAGE BATTERY

Patent Number: JP60039766
Publication date: 1985-03-01
Inventor(s): KOBAYASHI YOSHIHIRO; others: 01
Applicant(s): MATSUSHITA DENKI SANGYO KK
Requested Patent: ☐ JP60039766
Application Number: JP19830147727 19830811
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/82
EC Classification:
Equivalents: JP1586417C, JP2012386B

Abstract

PURPOSE: To obtain an electrode base body with which short circuits between a positive and a negative electrode can be suppressed by coating the surface of a slab consisting of an Sn-Ca-system Pb alloy with an Sn-system Pb alloy, then rolling the coated slab before the rolled thin plate is formed into a given shape.
CONSTITUTION: The surface of a slab consisting of an Sn-Ca-system Pb alloy is coated with an Sn-system Pb alloy containing a larger percentage of Sn than the slab. The thus treated slab is then rolled into a thin plate which is then subjected to expansion work or punching work, thereby obtaining a porous electrode base body. By using the thus obtained base body, a lead storage battery which has a superior charge-and-discharge characteristic and in which no short circuits between the positive and the negative electrodes are caused can be constituted with a smaller percentage of tin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-39766

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月1日

H 01 M 4/82

6933-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 鉛蓄電池用電極基体の製造法

⑰ 特 願 昭58-147727

⑱ 出 願 昭58(1983)8月11日

⑲ 発 明 者 小 林 嘉 博 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 川 瀬 哲 成 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

鉛蓄電池用電極基体の製造法

2、特許請求の範囲

錫-カルシウム系鉛合金よりなるスラブの表面に、錫系鉛合金のコーティングを施した後、圧延工程により薄板とし、得られた薄板をエキスパンド加工または打抜き加工により多孔性電極基体とすることを特徴とする鉛蓄電池用電極基体の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はペースト式鉛蓄電池用電極基体の製造法に関する。

従来例の構成とその問題点

ペースト式鉛極板の基体は、アンチモン-鉛合金を鋳造により格子状として用いる方法と、錫-カルシウム-鉛系合金によりまず板をつくった後に、機械加工でエキスパンド状としたり、打ち抜き板とする方法などが広く実施されている。こ

こでアンチモン-鉛系合金を用いる場合と、錫-カルシウム-鉛系合金を用いる場合において加工方法が異なるのは、錫-カルシウム-鉛系合金の方がアンチモン-鉛系合金よりも鋳造がかなり難しいことによるものである。つぎに、アンチモン-鉛系合金を用いた場合と、錫-カルシウム-鉛系合金を用いた場合の特性上の主な違いは、鉛蓄電池の自己放電が少なくなり、たとえば自動車の鉛蓄電池としたときは長期間補水の必要がなくなる特長を有することである。

なお、この錫-カルシウム-鉛系合金を用いる場合は、とくに正極に適用するとき顕著であるが、錫の割合が多ければ多いほど蓄電池の起電反応に直接関与する鉛ペーストから生成した活物質との密着状態が良好になるためであると考えられるが、繰り返し充放電サイクル時の放電容量の減少が小さくなったり、異常に深い放電を行なった後で比較的長期間充電をせずに放置した時の充電の受入れ性能が良好になるなどの特徴がある。

ただし、ここで有効な成分として働く錫は、あまり量が多すぎると、極端に深い放電状態となった時に、電解液が中性に近くなるため錫の溶解度が増し、蓄電池の充電によりこの多量に溶解した錫がデンドライト状に析出して正極と負極の間をショートさせる現象があった。

そこで、充放電特性からの要望と、この深い放電時のショート防止からの要望から、錫の割合は0.2～1重量%程度の範囲としていることが多い。勿論、極端に深い放電時のショート現象を除けば、特性向上を指向するためには錫成分を1重量%以上とすることが良いことは当然明らかである。

発明の目的

本発明は、錫-カルシウム-鉛系合金を用いる鉛蓄電池の錫の割合を平均としては比較的少ない量のみしか使用せずに、多い割合で用いる場合と同様の効果を得るとともに、正極と負極間のショート現象を抑制することを目的とする。

発明の構成

本発明は、錫-カルシウム-鉛系鉛合金よりな

るスラブの表面に、スラブよりも錫含有量の多い錫系鉛合金のコーティングを施した後、スラブを圧延工程により薄板とし、得られた薄板をエキスパンド加工または打ち抜き加工により多孔性電極基体とすることを特徴とする。

本発明において、スラブ表面にのみ錫系鉛合金をコーティングするのは、このスラブを薄板にしたうえで多孔体とし、この多孔体を電極基体としたとき、主に電極基体とペーストより生成した活物質との接触面で充放電時の特性に好影響を及ぼすのは電極基体表面近傍に存在する錫あるいは半導体的性格を持つものと思われる錫酸化物の濃度の大きさであると考えからである。

実施例の説明

正極板6枚、負極板6枚、セパレータ10枚よりなる単電池6個を一組とする公称電圧12V、6時間率の放電容量28Ahの自動車用鉛蓄電池に対する適用例を示す。

正極用の電極支持体を以下のようにして作った。まず、錫0.2%（重量比率で示す、以下同じ）、

カルシウム0.08%、残部を純鉛とする組成の鉛合金で厚さ9mm、幅6cmのスラブを鋳造する。得られたスラブを、錫10%、残部を純鉛とする鉛合金の溶湯中へ連続的に浸漬し直ちに取出すことにより、スラブ表面に厚さ約0.3mmの錫成分の多い鉛合金層を付着形成させる。つぎに、このスラブをロールで圧延して厚さ1.2mmの薄板とする。この薄板を公知の方法でエキスパンドメタル状の多孔体として正極用の支持体とした。

比較例として、上記の実施例に用いた錫成分の多い鉛合金層を付着形成する前の鉛合金スラブ、すなわち錫0.2%、カルシウム0.08%、残部純鉛の鉛合金のみで鋳造されているスラブをそのままロールで圧延して厚さ約1.2mmの薄板とし、つぎに、実施例と同様にエキスパンドメタル状の多孔体としたものを正極用支持体とする。

実施例および比較例の正極用支持体に公知の方法で鉛ペーストを練造して厚さ約1.8mmの帯状に連続する正極板とし、これを所定の寸法に切断することにより一枚ずつの正極板を得た。

なお、負極板は、実施例、比較例いずれの蓄電池も公知のエキスパンドメタル（鉛-錫-カルシウム系合金を用いる）を支持体とした。

以上の工程で得られた実施例および比較例の鉛蓄電池に各々定格12V、10Wの電球を負荷として接続した状態で14日間、40℃の雰囲気中に置き、その後、負荷を取りはずし、常温中で12V、最大25Aの定電圧充電器により2時間充電を行ない、150Aの急放電を端子電圧が6Vになるまで行なった時の放電持続時間は下記の通りとなった。

実施例：3分16秒

比較例：2分00秒

本発明は、上記の説明において示したように、異常に深い放電状態で長期間保った時の充電の受け入れ性にすぐれており、その結果として、放電特性がすぐれた電池を得ることができる。これは本発明の構成では、正極板の支持体の表面における錫成分の割合が多いので、支持体と活物質である鉛化合物との物理的な密着性が良好になるため、

あるいは鉛蓄電池の充電時に生じることが予想される錫酸化物が活物質である鉛化合物と支持体表面の間の電氣的な接触抵抗を下げるためなどであると考えられる。

なお、実施例では、本発明の適用を正極板用の支持体に対する場合について説明したが、本発明は負極板の支持体に対して適用しても、正極の支持体に適用した場合ほど顕著ではないが、同様の効果を期待することができる。

また、錫-カルシウム系鉛合金製のスラブにコーティングする錫系鉛合金中の錫の含有割合は、スラブ中の錫の含有割合より多い範囲で自由に選ぶことができるが、概ね1〜83%程度の範囲で良好な効果が見られることが明らかとなった。

錫系鉛合金でできたコーティング層は、コーティングされたスラブや圧延された薄板の機械的強度の向上には寄与しないが、コーティングする際の錫合金が錫-鉛の二成分のみであることから、コーティング層の成分の安定化がきわめて容易である特長を有する。

さらに、本発明では、電極基体表面には錫成分の割合の多い鉛合金のコーティングを施すが、このコーティング層は鉛合金製スラブに形成させたのち、このスラブを圧延して薄板とする工程を経るので、極めて薄い層となっており、このため電極基体全体としては錫成分が余り増加せず、このため極端に深い放電を行なった後の充電時においても錫のデンドライト成長による正極と負極間のショート現象は見られない。

発明の効果

本発明によれば、錫の割合を少なくして充放電特性にすぐれ、ショートのない鉛蓄電池を与える電極基体を得ることができる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名